

Abstract

Claim 1: In a method for preparing a water-insoluble carboxymethyl cellulose fiber fitted for a fibrous structural material to absorb or hold an aqueous solution, a cellulose fiber is reacted with chloroacetic acid to obtain a substitution degree of 0.4-1.6, and before that, at the same time, or after that, the substituted cellulose fiber is reacted with a crosslinking agent, preferably epichlorohydrin, so as to obtain a water-insoluble carboxymethyl cellulose fiber.

⑤Int.CI. ⑥日本分類  
C 08 b 26(1) B 231  
26(1) B 2

日本国特許庁

⑦特許出願公告

昭47-17965

⑧特許公報

⑨公告 昭和47年(1972)5月25日

発明の数 1

(全16頁)

1

⑩吸収性セルロース繊維の製造法

⑪特 願 昭44-19509

⑫出 願 昭44(1969)3月14日

優先権主張 ⑬1968年3月14日⑭アメリカ  
カ国⑮713143

⑯1968年9月13日⑭アメリカ  
カ国⑮767035

⑰発明者 ウォルター・リー・デイン

アメリカ合衆国テネシー州メムフ

イス・クインス・ロード5226

同 ジョージ・ナサン・ファーガソン

アメリカ合衆国テネシー州メムフ

イス・ロウン・ロード4947

⑱出願人 ザ・バッカイ・セルロース・コー

ボレーション

アメリカ合衆国オハイオ州シンシ

ナチ・イースト・シックス・ス

トリート301

代理人 弁理士 猪股清 外2名

図面の簡単な説明

第1図はカルボキシメチルセルロースの置換度D.S.と保水値W.R.V.の関係を示す図、

第2図はカルボキシメチルセルロースと塩水保持値S.R.V.との関係を示す図である。

発明の詳細な説明

本発明は固有の吸収能を有する繊維状構造物、例えば外科用衣類、外科用海綿、滤布、月経用ナップキン、綿球、およびおしめなどに使用される吸収性セルロース繊維の製造法に係り、この吸収性繊維および上記吸収性繊維を有効量含む繊維状構造物は、生理的溶液を抱含する水溶液の吸収と保持を著しく改良したことを特徴とするものである。吸収性セルロース状繊維は交叉結合の不在では、水溶性を確保するに足るだけの高度の置換度を有するカルボキシメチル繊維素の実質上水に不

溶な湿潤交叉結合された繊維状塩類である。吸収性セルロース状繊維はセルロース繊維原料の繊維状形態を保持する条件のもとでつくられる。

本発明は実質上水に不溶で、その原繊維状構造を示す。湿潤交叉結合されかつエーテル化されたセルロース状繊維を製造するため、セルロース繊維を化学的に変性して吸収性セルロース性繊維を製造することに係る。さらに詳細には、本発明は、実質上水に不溶なカルボキシメチルセルロースの湿潤交叉結合繊維状塩の提供に関するもので、生理的溶液を抱含する水溶液に対し改良された吸収性と保持性を示し、それらが含まれている繊維状構造物にこれらの特性を附与するものである。

特に本発明は、より重要な態様の1つにおいて原セルロース性繊維状形態を示し、通常は水溶性とするに足る高度の置換(D.S.)を行なつたカルボキシメチルセルロースの湿潤交叉結合繊維状塩からなり、前記カルボキシメチルセルロースの繊維状塩は実質上湿潤交叉結合されて実質上の水

不溶性を達成したものである。かかる実質的に水に不溶な湿潤交叉結合カルボキシメチルセルロース繊維(今後本明細書では簡単なため吸収性繊維として引用することがある)は無比の水溶液繊維内吸収性と保持性により、外科用衣類、外科用海綿、滤布、月経ナップキン、綿球、およびおしめを含む繊維状構造物への使用および混合に適合させたものである。本明細書で明らかにされた吸収性繊維は、塩の希薄溶液およびその他の生理的溶液に対する特別でかつ、無比の吸収能を示す。さら

に、この明示された吸収性繊維は、水と、クロロホルム、ガソリン、ベンゼン、トルエン、ケロゼン、キシレン、ベンタノン、ヘキサン、シクロヘキサン、およびこの型のより長い鎖の飽和および不飽和炭化水素類の如き小なくとも1つの炭化水素とから成る実質上に非混合の水性系から実質的にすべての不溶解な水のすべてを吸収し、保持する能力を有する。

吸収性繊維、繊維状構造物、詰め綿、不織布および紙類を生成するため多くの製紙技術および繊維の選択が現在まで開発され、使用されて来た。例えば、吸収紙、滤紙、紙タオルおよび衛生繊物と称せられる吸収紙の工業的製品は吸収を最大とするため、柔らかで、ゆるくフェルト化される条件で製造するのが特徴である。かかる吸収紙は一般にノリ付けを施さず、乾燥後その柔らかさと吸収性を強化、増進させるためしわよせまたは他の機械的処理を行うことが多い。かかる吸収紙が製造される各繊維はこの種紙の吸収特性を与えるため注意深く選択される。かような個々の繊維は、断片繊維高度  $\alpha$ -木材および綿リンター繊維、木木材繊維およびこれらの混合物から選択され、他の繊維、例えば、クリンプ化したステーブルレイヨン繊維の少量をその構造物の強化のため混合することができる。さらに吸収紙を製造するために選ばれたかかる繊維はその目的とする紙、詰め綿およびフェルト化生成物の吸収特性を最大とするため一般に軽いピーター処理を行う。

製紙用繊維、特に綿リンター繊維および木材バルブ繊維はさらに、1962年12月18日付で公開された、ジョンA.ハーフアム氏およびハリーW.タナー氏の米国特許第3069311号に従つて製紙に使用される前にエーテル化せずに交叉結合される。また、1966年3月22日公開のフレッドH.タイガ氏の米国特許第3241553号には綿、木材バルブ、綿リンターおよび再生セルロース性繊維を含むセルロース性繊維の交叉結合が記載されており、これらは湿潤膨張条件ではかかる繊維からの繊維構造物の流体に対する流体吸収性と流体保持特性を改良することが明らかにされている。また綿織布およびその他のセルロース繊維、例えばレーヨンおよびアセチルセルロースの織布は、交叉結合のための多官能剤、例えばエビクロルヒドリンおよびホルムアルデヒドとエーテル化、またはエステル化のための单官能剤例えれば1961年2月14日公開のオースチンL.バルコツク氏と、ジョンD.ガスリー氏の米国特許第2977815号明細書に記載されているモノクロル酢酸との両方で処理することにより、若干のヒダ抵抗が与えられる。

しかし、本発明者は、セルロース繊維の生理的溶液を含む水溶液に対する吸収性および保持特性

が、従来公知の技術、または示唆からつくられた繊維の特性に比し、著しく改良される、すなわち、約3倍～約20倍以上に改良されることを見た。かかる大規模の改良は一般に、本発明によりセルロース繊維を交叉-結合の不在では水溶性を確保するに足るだけの置換度(D.S.)を有するカルボキシメチルセルロースの繊維状塩に変成して達成されるものである。カルボキシメチル化は有機液体媒質スラリー方法で、または、いわゆるセルロースの原繊維の形態を保持する練り粉(dough)方法のいづれかにより行われる。生成されたカルボキシメチル化セルロース繊維は、次に使用の際、実質上水不溶性と、繊維状の形態保持を確保するため湿潤交叉結合を行う。しかしここで本発明者は吸収性繊維を製造するカルボキシメチル化および湿潤交叉結合工程の順序は限界的なものではなく、最初に湿潤交叉-結合を行い、次にカルボキシメチル化を行うか、あるいはカルボキシメチル化と湿潤交サ-結合の2工程を同時に行うことでも本発明の範囲にあることを主張するものである。

本発明の概要を述べれば次の如くである。

生理的溶液を抱含する水溶液に対する吸収性と保持能力を増強した繊維として種々の型の繊維構造物での使用が要望されたので本発明者は、さらに研究してある種の湿潤交叉結合セルロース誘導体繊維が上記吸収特性を驚く程高度に示すことを発見した。本発明者の研究は極めて吸収性と保持性のよい繊維が天然および再生セルロース繊維を原繊維形態を保持しながら、水溶性を正常に確保するD.S.までカルボキシメチル化して製造することを示した。生成した繊維状カルボキシメチルセルロースナトリウム塩は次に湿潤交叉結合を行つて本吸収性繊維とする。本例における湿潤交叉-結合は少なくとも少量の水で膨張されたカルボキシメチルセルロースの繊維状塩類をセルロースに関する多官能性薬剤、例えはエビクロルヒドリンで処理することを含むものである。

変性されていないセルロース繊維の湿潤交叉結合が、吸収性繊維構造物の吸収性において約2倍の改良をうることは知られているが、本発明者は驚くべきことに、約0.4～約1.6のD.S.、更によいのは約0.6～約1.2のD.S.を有する本吸収性繊維が繊維内吸収性および保持性において

数倍の改良を示したことを発見したのである。本発明者はさらにまた驚くべきことに、本発明による湿潤交叉結合なしに、セルロース繊維内に水溶性を確保するに必要な最少限以上にD.S.値が増加すると、約0.6～約1.6のD.S.値で、水、<sup>5</sup>希薄塩およびその他の生理的溶液の特に有効な吸収性および保持性を示す、実質上水に不溶な湿潤交叉-結合繊維状カルボキシメチルセルロース生成物の範囲が存在することを発見したのである。

従つて、生理的溶液を抱含する水および水溶液に関して、優れた吸収性と、保持性を示すカルボキシメチルセルロースの湿潤交叉-結合繊維状塩を提供するのが本発明の主要な目的である。

さらに本発明の他の目的は製紙業において空気を含み、かつ水を含む不織布織物および純、織布または不織布のいづれでもよい他の繊維状パッドおよび綿帶類を包含するための吸収性繊維を提供することである。

さらに本発明の他の目的は、月経タンポンが防禦と耐用時間を増加した、従来の技術考案よりも実質的に高度の使用吸収能力を有する月経タンポンの繊維構造物を包含するため、湿潤交叉-結合がなくても水溶性を確保するのに足るだけのD.S.を有するカルボキシメチルセルロースの湿潤交叉-結合された実質上水に不溶な繊維を提供することである。

さらにまた本発明の目的は、吸収性繊維、または他の繊維と混合されている吸収性繊維からつくられた月経タンポン、外科用衣類および他の吸収性パッドおよび繊維状繊維を提供することである。

本発明のその他の目的と、その優れた特長は次に示す吸収性繊維製品と、その製法および有用な繊維構造物への有利な包含例と、これらの一部を例示した図面の記載により明らかとなるであろう。

第1図は、本発明の湿潤交叉-結合繊維状カルボキシメチルセルロース繊維の実施例、D.S.と、保水値(Water Retention Value)(W.R.V.)により測定された繊維内吸収性との関係を示すグラフであり、第2図は、本発明の湿潤交叉-結合繊維状カルボキシメチルセルロース繊維の実施例D.S.と塩水保持値(Salt Water Retention Value)(S.R.V.)により測定された繊維内吸収性との関係を示すグラフである。

本発明の吸収性繊維が他の繊維と比較して高度の吸収性を示すことを説明する目的で、第1図および第2図には対照繊維の値を示した。

本発明の好ましい態様は次の如くである。

本発明者は、一般に、すでに記載したように、原セルロース原料の繊維状形態を保持し、D.S.が約0.4～約1.6、好ましくは約0.6～約1.2なるカルボキシメチルセルロースの水溶性塩を製造し、その製造前、またはその製造と同時、あるいは製造につづいて実質上水不溶性を確保する目的で、カルボキシメチルセルロースの上記繊維状水溶性塩の湿潤、または膨張した形態に、実質上水不溶性を確保するに足る繊維内交叉結合を導入して前記の目的が達成されることを発見した。

D.S.の値が約1.6以上の水溶性カルボキシメチルセルロースの繊維状塩も使用できるが、実際問題として、かかる高度のD.S.材料の使用により得られた吸収性の増加は、エーテル化および交叉結合のための費用を正当化するのが困難である。

本発明を実施する湿潤交叉-結合には繊維状カルボキシメチルセルロースのカリウム、ナトリウムおよびリチウム塩が好適である。次にナトリウムカルボキシメチルセルロースの繊維状水溶性塩

(NaCMC)について説明するが、他のカルボキシメチルセルロースの水溶性塩、例えば繊維状水溶性カルボキシメチルセルロースのアンモニウム塩も使用できることは当然である。必要な湿潤交叉-結合は水で膨張された繊維状NaCMCを、後に記載する群から選択された適切な繊維交叉-結合剤で処理することにより導入しうるが、好ましいのはエピクロルヒドリンによる導入である。

本発明の吸収性繊維を形成するためのカルボキシル化と、湿潤交叉-結合に適するセルロース性繊維は綿、木材パルプおよびレーヨン繊維であるが、あまり使用されないセルロース繊維、例えばわら、アフリカハネガヤ、甘庶の粕およびその他のセルロース性繊維もまた吸収性を増すことが発見されている。

実質的な水不溶性を達成するための湿潤交叉-結合前に、繊維状NaCMCに水溶性を確保するに必要な置換度約0.4なる最低値は1950年6月6日公開されたウイリアムF.ワルデック氏の米国特許第2510355号および1951年5

月22日公開のリンウッドW.ロジャー、およびウイリアムA.ミュラー氏、エルネストE.ヘムブリー氏の米国特許第2553725号などに記載されている半乾燥方法により得られるが、交叉-結合のため本明細書に記載したD.S.の繊維状NaCMCの製造は、NaCMCの製造のための、いわゆるスラリー方法のいづれかの方法、例えば1967年10月17日公開のラッセルネルソン氏の米国特許第3345855号明細書に記載のスラリー方法により容易に実施される。かかるスラリー方法は、本吸収性繊維の製造において、本発明の繊維状湿潤交叉-結合NaCMC生成物の製造に必要な原セルロース原料の繊維状形態で約0.4～約1.6、好ましくは約0.6～約1.2の範囲のNaCMCを製造する目的に容易に調節できかつ乾燥できる利点がある。D.S.値約0.8以下のNaCMC繊維の製造は1つのエステル化工程で達成しうる。然しD.S.値約0.8以上の達成は少なくとも2つのエステル化工程を使用してより容易に実施し、調節しうる。

D.S.が約0.4～約1.6の繊維状水溶性NaCMCは、次に湿潤、あるいは膨張された状態で適切なセルロース交叉-結合剤と処理され、これにより繊維状NaCMCは実質的に水に不溶性となるに充分な繊維内交叉-結合を生成する。また特別の用途のため、繊維として、または繊維状生成物と混合して使用する以前に、粗製の吸収性繊維生成物を水で抽出し吸収性繊維の水に対する溶解性を減少させることも可能である。水-不溶性繊維内の交叉-結合NaCMC生成物の製造に使用される適切な交叉-結合剤は、例えばエピクロルヒドリンとホルムアルデヒドである。繊維内交叉-結合の型と量は、セルロースまたはセルロース誘導体が湿潤状態にある間に交叉-結合を導入されて約6～約19の無水グルコース1単位につき約1つの交叉-結合を提供するに足る交叉-結合剤の量から導かれる。エピクロルヒドリンを使用する本発明の実施では、例えば、必要な交叉-結合は最初のセルロース繊維の乾燥重量を基礎として、エピクロルヒドリンの重量で、約3%～約10%、好ましくは約3%～約7%を加えて達成される。

本発明の吸収性交叉-結合カルボキシメチルセルロース繊維の一般的製法は、上記において、規

定されたD.S.のNaCMCを製造し、次に実質的な水不溶性を確保するに充分な湿潤交叉-結合を導入することによって得られるが、湿潤交叉-結合および1つあるいはそれ以上のエーテル化工程はいづれの順序または同時に実施することもできる。本発明者の発見によれば、エーテル化と湿潤交叉-結合は同時にを行うのが経済的に若干有利であるが、所望のD.S.を達成するため、1つまたはそれ以上のエーテル化工程の実施以前に湿潤交叉-結合繊維を形成するように湿潤セルロース繊維を交叉-結合することがある種の材料を処理する上で有利なことを発見した。

すでに記載した如く、本発明の吸収性繊維は実質上水に不溶解である。実質上、本発明者の発見によれば約30%以下の水溶解性を有する吸収性繊維は、繊維状構造物内への液体の侵透を禁止せず、かつかかる構造物の全吸収性の増加を妨害しない。事実、本発明の吸収性繊維は、エーテル化および湿潤交叉-結合反応が均一に行われているならば、ほとんど完全に不溶解性であることが発見されている。しかし実際はセルロース繊維は種々の重合度のものから成るので、生成される吸収性繊維にはある程度の不均一性とともに若干の溶解性を生ずる。本質的に水不溶性繊維を必要とする吸収性繊維の応用には、使用する前に水溶性部分を吸収性繊維から水抽出して除去することが可能である。

さて図面の第1図を引用すれば、この図面は、エピクロルヒドリンで実質的な水不溶解性へと湿潤交叉-結合された繊維状NaCMCのカルボキシメチルD.S.と、後に定義する如き保水値/W.R.V./100( W.R.V./100 )で表わされた繊維吸収性との関係をグラフで示しているが、本発明者はこれについて湿潤交叉-結合NaCMC繊維の水を保持する能力は交叉-結合NaCMCのD.S.が約0.4を超えるとともに非常に改良されることを発見した。このグラフの示す処は次の実施例の吸収性繊維と同一である。D.S.約1.6までのより高い値が望ましく、増加したW.R.V.値を示している。本発明者はさらに、約0.6～約1.2のD.S.を有するNaCMC繊維を湿潤交叉-結合することにより本発明の吸湿性繊維を製造するのが良いと考える。これは、第1図のグラフから明らかなように、このD.S.範

図の吸収性繊維は、製造の困難性と化学経済性に関し、吸収性増加で最も有利なためである。

例示1, 2および3で示されている、グラフ上の3つの点は、それぞれカルボキシメチル化をしない(DS=0)木材バルブ繊維、カルボキシメチル化をしない湿潤交叉-結合木材バルブ繊維およびD.S.0.14の湿潤交叉-結合NaCMC繊維に対する吸収結果である。第1図にこれらの例示の点が含まれていることは本発明の吸収性繊維により達成される吸収が従来の吸収繊維に対し大なる増加のえられることを説明している。第1図において、上部の実線は約3%の低いエピクロルヒドリンを添加した吸収性繊維の実施例に対する曲線を表わし、下部の破線は約5%のエピクロルヒドリンを添加した吸収性繊維実施例に対する曲線を表わす。2つの線の間の面積は有利な吸湿性繊維生成物を包囲している。エピクロルヒドリンの添加の増加した量は、前述の如く破線の下方への僅かな変位を生じている。

第1図の図解説明と同様に、第2図は、エピクロルヒドリンで実質的に水に不溶解性に湿潤交叉-結合された繊維状NaCMCのカルボキシメチルD.Sと、後に定義される、塩水保持値/100(S.R.V./100)で示された繊維吸収性との関係をグラフで説明したものである。例示1, 2および3は第1図の場合の如く比較のため示したもので、塩の重量で1%を含有する水溶液は尿、月経液および血液の如き生理的溶液と近似した吸収性質を示すことは注目すべきである。

前述の如くD.S.の明示された範囲内のNaCMC繊維の必要な湿潤交叉-結合は交叉-結合剤で繊維状NaCMCを処理することにより達成される。本発明繊維を製造するために使用される適当な交叉-結合剤は、例えば、ビス-エポキシプロビルエーテル、ジクロルエタン、ジビニルスルホン、エピクロルヒドリン、エチレンクリコールビス-エポキシプロビルエーテル、ホルムアルデヒド、ビニルシクロヘキセンジオキシド、1・3-ジクロル-2-プロパノール、1・3-ジ(β-ヒドロキシ-γ-クロルプロポキシ)-2-プロパノール、1・2-ジ(β-ヒドロキシ-γ-クロルプロポキシ)エタン、1・2:3・4-ジエポキシブタン、1・2:5・6-ジエポキシヘキサン、2・3-ジプロモ-1-プロパノ-

ル、2・3-ジクロル-1-プロパノールおよび2・2'-ジクロルエチルエーテルである。然しこのセルロースに対して多官能性である試薬も使用することができる。上記交叉-結合剤のすべて5は、酸性条件を必要とするホルムアルデヒドを除き、アルカリ性条件でカルボキシメチルセルロースを交叉-結合し、その結果、少なくとも1つの炭素原子を含む交叉-結合を生ずる。

本発明者によれば、本発明の吸収性繊維を形成10するための湿潤交叉-結合にはエピクロルヒドリンが好ましい。これは湿潤交叉-結合とエーテル化が单一のアルカリ性媒質で同時に達成されるからである。実質上水不溶性とするに必要な湿潤交叉-結合は、有機溶媒中でスラリーとし、少量で15はあるが膨張させる量の水の存在で膨張されたNaCMC繊維を、NaCMC中の原セルロースを基礎として重量で、約3%~約10%、好ましくは約3%~約7%のエピクロルヒドリンでアルカリ性条件において約24時間、約25℃で処理して行われる。ホルムアルデヒド交叉-結合は、膨張された繊維状NaCMC繊維を酸性条件のもとでホルムアルデヒドの希水溶液で処理して達成される。

原繊維状で変性されていない形態のセルロース25原料の交叉-結合をエピクロルヒドリン、またはホルムアルデヒドで前述の如く処理して実施することができる。次にエーテル化を行つて本発明の吸収性繊維を製造できる。あるいはまた、同時の交叉-結合とエーテル化を、一般に例えば、水膨30張セルロース繊維を不活性有機希釈剤、またはスラリー媒質中で、カセイソーダの少量の過剰の存在でエピクロルヒドリンおよびモノクロル酢酸で処理することにより実施できる。

公知の他のカルボキシメチル化剤も必要なエー35テル化を実施するため使用することができる。

本応用の目的である吸収性繊維の特性を表示するため本発明者は数種の試験方法を採用した。これらの試験方法は置換度(D:S.)の測定を、保水値(W.R.V.)の測定、塩水保持値(S.R.V.)の測定および1%NaCl中への溶解度の測定などである。本明細書に記載した吸収性および対照繊維のかかる特性の測定は次の方法により行つた。

カルボキシメチルセルロースのD.S.はセル

11

ロースの無水グルコース1単位についてのカルボキシメチル基の数である。本明細書に使用した分析方法はカリニウイルソン氏提案の Svensk Papperstidning. 63, 714-15頁(1960)に発表されたものである。この方法はD.S.と純度が広い範囲で変化するカルボキシメチルセルロースに対し正しい結果を与えることが確認された。この分析方法では、NaCMCをまず存在するいづれかの炭酸塩を分解するため1N HClで処理し、もし試料がNaCMCでないならばこれをNaCMCに変成するか、方法を修正しなければならない。1N HCl処理の後残留するHClを1Nカセイソーダ水溶液で中和する。試料中の精製されたNaCMC、あるいは湿潤交叉-結合カルボキシメチルセルロース材料は、次に容積で最後のアルコール濃度が80%となる如くエタノールを添加して定量的に単離される。容積で80%のエタノール溶液から沈殿させたカルボキシメチルセルロースは次に先づ第1に80%エタノールで、次に95%エタノールで洗浄してNaClを除去する。精製されたカルボキシメチルセルロースから成る残留する沈殿試料は、次に乾燥し、評量し、575°Cで灰化した。かくして得られた炭酸ソーダを標準硫酸でメチルレッドの終点まで滴定した。

D.S.は次式により与えられる：

$$A = \frac{m \text{ H}_2\text{SO}_4 \times N}{g \text{ NaCMC}}$$

25

30

$$D.S. = \frac{0.162 A}{1 - 0.08 A}$$

本明細書に記載したW.R.V.の値は次の方法で測定した、すなわち約0.05グラムへ約0.3グラムの吸収性繊維の試料を蓋(ふた)をした容器中で100ccの水中で16時間室温度で浸漬を行う。この方法では吸収性を測定するため浸漬が終了すると、浸漬した吸収性繊維をフィルター上にあつめ、軽度に絞り、次に金属遠心分離管の底上1/2インチに支持されている80メッシュのフィルター箱に移送する。管はプラスチックス製カバーで被覆し、試料を重力1500~1700

重力の相対遠心力で20分間遠心分離した。遠心分離された試料は急速にピンセットでタール処理したハカリピンに移送し、重量を測定する。計量した試料は次に110°Cで恒量となるまで乾燥し5さらに計量した。

WRVは次のようにして計算される：

$$WRV = \frac{W - D}{D} \times 100$$

上式においてW=湿润試料の重量

D=乾燥試料重量

W-D=吸収水の重量

本明細書に記載したS.R.V.の値の測定は15 W.R.V.値の測定のため上記に記載したと同じ方法であつた。ただ異なるのは、上記の方法の水の代りに食塩を重量で1%含有する食塩の水溶液を使用した。次に示す計算では乾燥繊維上に残留する食塩のため補正を行う。

20 計算は次の通りである：

$$S.R.V. = \frac{\text{保有されている食塩溶液の重量}}{\text{乾燥繊維重量(食塩なし)}} \times 100$$

$$S.R.V. = \frac{(W - D) \frac{100}{99}}{D - \frac{(W - D)}{99}} \times 100$$

30

1%NaCl中の溶解度を測定するに使用する方法は、試験用の吸収性繊維試料として0.2~0.3グラムを使用する。

試料は容積で80%メタノールで洗浄し、次に容積で100%メタノールで洗浄し、次に110°Cで乾燥する。タール処理したピンで計量する。計量した試料は洗浄しながらビーカーに加え、食塩を重量で1%含有する水溶液100cc中で長期間(1夜間)浸漬を行う。浸漬を行なつた繊維を次にタール処理した焼固ガラスフィルター上に集め、湿潤された状態で計量し、110°Cで乾燥し、再度計量した。1%NaCl中の溶解度を得るために計算は次の通りである：

13

$$\% \text{不溶解物} = \frac{E - [ \frac{(W-E)}{99} ]}{B} \times 100$$

$$= \frac{100E-W}{B} \times 1.01$$

$$\% \text{溶解物} = 100 - \% \text{不溶解物}$$

上式において B = 最初の乾燥重量

W = 抽出試料の湿潤重量

E = 抽出された乾燥重量

W - E = 湿潤試料から蒸発した水

(W-E)/99 = 試料上に沈殿した湿潤塩

次の実施例は本発明の吸収性繊維が製造され、有用な繊維状構造物に混合される態様をさらに詳細に説明する。然し、本発明は各実施例により何等の制限も受けないことはいうまでもない。

#### 実施例 1

シート化した精製木材パルプ 1865グラムをカセイソーダを8重量%含むカセイソーダ水溶液25リットル中で室温で45分間浸せき圧搾機を使用して浸せきした。

次に浸せきしたシートを、空気乾燥セルロースの重量に対するアルカリセルロース重量の圧搾重量比(P.W.R)が2.5となるまで圧搾し、圧搾されたシートを室温で45分間ベーカーパーフィングマブレード破碎機中で破碎した。

アルカリセルロースをベーカーパーキン シグマブレード破碎機中で破碎してから、エピクロルヒドリン56.5グラムを破碎機中の破碎されたアルカリセルロースに加え、破碎をさらに45分間続行した。エピクロルヒドリンが全体に均一に分散されている繊維状アルカリセルロースをプラスチック製の容器内に封入し、そこで18時間25℃に保持した。生成した湿潤交叉-結合セルロース繊維を次に水中に分散し、酢酸で中和し、水で洗浄し遠心分離した。次に湿潤交叉-結合セルロース繊維を乾燥した。カドキセン(cadoxen)および他のセルロースのための溶媒に実質的に不溶解性であることが発見された。この湿潤交叉-

14

結合セルロース繊維の試料を例示2に採用した。

上記の如く製造した乾燥交叉-結合セルロース301グラム(乾燥基準)を機械的かきまぜ機を備えた22リットル丸底フラスコ中で、2-プロパンノール13.4リットルと水1602ccでスラリとした。生成したスラリを温度が40℃となるまでかきまぜ加熱した。温度が40℃になると、水204グラムに溶解したカセイソーダ104.5グラムを22リットルフラスコ中で混合物に10分間10で加えた。加熱およびかきまぜを30分間続行し、温度を60℃に高めた。このとき、2-プロパンノール600cc中のモノクロル酢酸112.5グラムの溶液を22リットルフラスコに添加し、生成した最終反応混合物を4時間70℃でかきませた。

15 次に反応混合物を冷却し酢酸で中和し、繊維状生成物をフィルター上に集積した。吸収性繊維としてフィルター上に集積した湿潤交叉-結合カルボキシメチルセルロース繊維を重量で76%(80/20容積/容積)の水性メタノールで洗浄した。

20 洗浄した湿潤交叉-結合カルボキシメチルセルロース繊維を次に100%メタノールに加えそれから乾燥した。生成した吸収性繊維を上記の方法で試験し、0.47のD.S.590のS.R.V.1650のW.R.V.および5.7%の溶解度(1%NaCl)

25 を有することが発明した。この本質的に水-不溶性交叉-結合カルボキシメチルセルロース繊維製品は高度に吸収性であることが判つた。吸収性外科用衣類、月経ナップキン、タンポンおよび綿帯パッドなどの繊維状構造物に包含させるのに適切であることが確認された。

本質的に水-不溶性交叉-結合変性セルロース繊維を実施例1の交叉-結合と1工程エーテル化方法を使用してさらに反復実施した。これらの実施例では実施例1と異なり、より高いおよびより低いD.S.および交叉-結合を生成するためエーテル化および交叉-結合剤を種々の割合に変化させた:これらの試料は次の第1表に示す如き特性を有していた。第1表はまた添加されたエピクロルヒドリンの量により交叉-結合の水準を示す。説明1の繊維はエーテル化または交叉-結合のない木材パルプ繊維であり、説明3の繊維は、湿潤交叉-結合、低DS木材パルプ繊維である。

15

16

第 1 表

実施例	D S	S R V	W R V	溶解度	反応したエピクロルヒドリン(セルロースに対する重量%)
				1%NaCl (%)	
1	0.47	590	1650	5.7	3.0
2	0.74	1205	2490	13.0	3.0
3	0.49	570	920	6.0	6.7
4	0.36	415	1235	4.4	3.3
5	0.58	765	1610	8.9	3.3
6	0.67	1265	3310	16.2	3.3
7	0.64	1150	2465	14.8	3.3
8	0.71	765	1250	8.7	5.0
<u>例 示</u>					
1	0	87	87	0	0
2	0	103	103	0	0
3	0.14	180	260	1.0	3.0

実施例1～8の吸収性繊維は生理的溶液および血液を抱合する水溶液に対して非常に吸収性であり、吸収性外科用衣類、月経ナップキン、タンポン、および綿帯パットなどの繊維状構造物に包含させることで適していることを確認した。

## 実施例 9

シート化精製木材バルブ1865グラムを重量で8%カセイソーダ水溶液25リットル中で浸せき圧搾機を使用して室温で45分間浸せきした。浸せきしたシートを次に空気乾燥木材バルブシートの重量に対するアルカリセルロース重量の比(P.W.R)が2.5となるまで圧搾した。圧搾したシートをペーカーパーキンスシグマブレード

破碎機中で室温で45分間破碎した。アルカリセルロースをペーカーパーキンスシグマブレード破碎機中で破碎してから、エピクロルヒドリン56.5グラム(セルロースに対してエピクロルヒドリン3%)を破碎機中に存在する破碎されたアルカリセルロースに加えさらに45分間破碎した。

エピクロルヒドリンが充分均一に分散している繊維状アルカリセルロースを次にプラスチック製容器に封入し、25℃で18時間その中に保持した。生成された湿潤交叉・結合セルロース繊維を水中に分散し酢酸で中和し水で洗浄し遠心分離した。次に湿潤交叉・結合セルロース繊維を乾燥し、カドキセンおよび他のセルロースに対する溶媒に

17

不溶であることを知つた。

上記のように製造された乾燥交叉-結合セルロース309グラム(乾燥基準)を次に機械的かきまぜ機を備えた22リットル丸底フラスコ中で2-ブロバノール13515ccおよび水1654ccでスラリーとした。生成したスラリーを温度が40℃となるまでかきまぜ加熱した。スラリーの温度が40℃に達すると、水169グラム中のカセイソーダ144グラムを10分間で加熱されたスラリーに加えた。加熱およびかきまぜをさらに30分間継続し、そして混合物の温度が65℃となつた。この時点では2-ブロバノール485cc中のモノクロル酢酸155グラムの溶液を22リットルのフラスコ中の加熱された混合物に加えた。加熱された混合物の温度を1時間で72℃に高めた。次にスラリーを2時間冷却して56℃とした。2時間の冷却期間の終りに水81グラム中のカセイソーダ65.6グラムをかきまぜ、冷却された混合物中にさらに添加し、かきまぜを56℃で30分間続行した。この時点では2-ブロバノール245cc中のモノクロル酢酸77.5グラムをかきまぜた混合物に添加し、さらに加熱するとともに3時間\*

18

\*かきまぜスラリーの温度を69~72℃に高めた。

次にスラリーに酢酸を添加して中性のpHとし、生成した湿潤交叉-結合カルボキシメチルセルロース繊維をフィルター上に集積した。集積した吸湿性繊維を76重量メタノール(80/20アルコール/水、容積/容積)溶液で洗浄した。

洗浄された吸湿性繊維を100%メタノールに移送して乾燥した。

乾燥した吸湿性繊維を前述の方法により試験し、  
10 D.S.が0.90, S.R.V.が1460,  
W.R.V.が3030そして溶解度が16.1%  
(1%NaO1)であることを確認した。実施例  
9の吸湿性繊維は上記試験を基礎として判定する  
とタンポン、外科用衣類および吸湿性パッドを目的とした繊維状構造物に包含させるのが非常に適している。

実施例9の2-エーテル化方法により吸湿性繊維の付加的実験を、使用交叉-結合およびエーテル化剤の量を調節してより高いおよびより低いD.S.の値および交叉-結合で行つた。これらの試料は次の第2表に記載の特性を有する。

第 2 表

実施例	D S	S R V	W R V	溶解度% N a O 1 (%)	反応したエピクロルヒドリン(セルロースの重量による%)
9	0.90	1460	3030	16.1	3.0
10	0.93	880	1180	9.4	6.7
11	0.79	1370	3480	16.6	3.3
12	1.12	1415	3090	25.5	3.3
13	1.64	1530	3210	27.4	3.3
14	0.81	1310	2910	18.6	3.3
15	0.84	850	1365	8.4	5.0
16	1.30	950	1425	16.3	5.0

実施例9～16の湿潤交叉-結合変性セルロース繊維は実施例1～8のエーテル化の单一の工程で達成されたものより高いD.S.を有する、そしてより高いD.S.湿潤交叉-結合変性セルロースはS.R.V.およびW.R.V.もまた増加する傾向を有することは注目される。実施例9～16の湿潤交叉-結合変性セルロース繊維は、実施例1～8の湿潤交叉-結合変性セルロース繊維と同様に、生理的溶液および血液を抱含した水溶液にたいして極めて高度な吸収剤であり、吸収性外科用衣類、月経ナップキン、タンポン、綿帯パッドなどの繊維状構造物に包含させるのが非常に適していることを確認した。実施例1～16および他の吸湿性繊維の製造において、繊維状カルボキシメチルセルロースのカリウム、リチウムまたはアンモニウム塩を使用しても同様の特性を有する繊維が得られる。

## 実施例 17

精製した木材バルブ3.2.2グラムを2リットル丸底フラスコ中で2-プロパンノール14.28ccと水16.4ccの中に懸濁させかきませた、この間に溶液の温度は44℃となつた。次に水31cc中のカセイソーダ17.5グラムを上記混合物に10分間で加えた。生成した繊維状スラリーを30分間かきませた。その間にスラリーの温度は徐々に上昇して65℃となつた。3分のかきませ期間のうち2-プロパンノール67.5cc中のモノクロル酢酸18.8グラムの溶液をスラリーに加えた。この溶液の温度を71～74℃に高め生成したスラリー反応混合物を3時間かきませた。3時間の反応期間の後繊維状OMOの少量の試料を濾過して集積し、酢酸で中性とし76重量%水性メタノール溶液(80/20アルコール/水、容積/容積)で洗浄した。この時点で、繊維状カルボキシメチルセルロース生成物は、アルコール溶液中で繊維状形態に保持されているが、水に可溶であり0.68のD.S.を有する。

繊維状水溶性カルボキシメチルセルロースがスラリー懸濁液中に存在する間に、エピクロルヒドリン3.9グラムを反応混合物に添加し繊維状スラリーをさらに3.5時間72℃でかきませた。

生成した湿潤交叉-結合カルボキシメチルセルロース繊維をフィルター上に集積し、酢酸で中和し76重量%メタノールで洗浄し、100%メタ

ノールから乾燥した。この実施例17の吸収性繊維生成物は測定によるとD.S.が0.69, S.R.V.が1340, W.R.V.が3550そして溶解度(1%NaCl)が19.6%であつた。

この試験結果で明らかのように、この吸収性繊維は、特に生理的溶液への親和性について非常に吸収性であり、タンポンおよび外科衣類として使用するのに非常に適切であると認められた。

## 実施例 18

木材バルブ繊維3.2.2グラムを、機械のかきませ機を備えた2リットル丸底フラスコ中に含まれた2-プロパンノール14.28ccと水16.4ccでスラリーとした。繊維状スラリーをかきませながら溶液の温度を44℃に高めた。水31cc中のカセイソーダ17.5グラムを10分間でかきませた混合物に加えた。生成した混合物を30分間かきませ、その間に溶液の温度が徐々に向上して65℃となつた。30分のかきませ期間の後、2-プロパンノール67.5cc中のモノクロル酢酸18.8グラムの溶液を上記溶液に加えた。モノクロル酢酸を溶液に加えてから5分後に、エピクロルヒドリン3.9グラムを加え溶液の温度を71～74℃に高め、生成した反応混合物を3.5時間かきませた。

生成した交叉-結合変性セルロース繊維をフィルター上に集積し、酢酸で中性とし、76重量%メタノールで洗浄し、次に100%メタノールから乾燥した。この吸収性繊維生成物はD.S.が0.71, S.R.V.が1265, W.R.V.が2950、溶解度が14.1%(%NaCl)であることが測定の結果判明した。

実施例18の吸湿性繊維は非常に吸収性で且つ親水性であり、水性および生理的溶液に対する吸収性を望ましい因子とする外科用衣類、タンポン、月経ナップキンなどの如き繊維状構造物に使用するのに適している。

## 実施例 19

本発明の吸収性繊維をタンポン型の月経用品に効果的な量を含ませた場合の効果を確認するため、本発明繊維を含む試験タンポンを製造した。タンポンは1平方ヤードにつき約2.5オンスの基礎重量を有するレヨンステーブルファイバーのマットから構成されていた。レヨンステーブルファイバーマットは3デニールと、1～9/16インチの長さを有するクリンプ加工されたレヨンステ

一フルファイバーから製造した。ガーネット加工された交叉的に重なつた、針状に押抜加工された集合マット (matting) の形であつた。

本発明の吸収性繊維は、摩損ミル (attrition mill) を通過させ、かたまりを破碎するため 14 メッシュのロタップ (Rotap) フィルターを通過させた。各個別の繊維状の形であつた。

試験タンポンは、レイヨンマットの四角形を、10" × 10" の大きさに切断して製造した。次にレイヨンマット - 吸収性繊維積み重ねは、レイヨンマットの 10" × 10" の四角形を下におき、吸湿性繊維 1.5 g をその上に、14 メッシュロータップフィルターを通して均一におくことにより展開された。レイヨンマットの上に吸湿性繊維 1.5 g をふるいおとしてから、他のレイヨンマットの 10" × 10" 四角形をふるいおとした吸湿性繊維の上におき、そして他の吸湿性繊維の 1.50 グラムをこの新しいレイヨンマットの上にふるい落した。

この工程をレイヨンマットと吸収性繊維のおの 20  
おのから成る 4 つの層ができるまで繰りかえした。  
この時点で、積み重ねを他のレイヨンマットの四角形で被覆しレイヨンマットの 5 つの層とふるいおとした吸収性繊維の 4 つの層を含むパッドをつくつた。このようにして形成されたパッドあるいは積み重ねは、吸収性繊維をレイヨンマットに埋蔵するためカレンダー加工する、そして使用中に吸収性繊維が損失するのを防止する。

レイヨンマット、吸収性繊維パッドをあらかじめ形成してから、6 インチと 1 3/8 インチの大きさの矩形のタンポン見本を当て物から切り取つて製造した。かくして得られた各々のタンポン見本は 3.25 グラムであつた。タンポン見本の各々のレイヨン層は約 0.55 グラムであり、各々の吸収性繊維層は 0.125 グラムであつた。各タンポン見本中の湿潤交叉 - 結合カルボキシメチルセルロース繊維は約 15 % であつた。

次にタンポン見本は、その中央に取りもどし用のひもを取りつけて仕上げ加工タンポンとし、切斷されたタンポンを折り重ねて 3 インチの長さとした。タンポン製造のこの時点で、試験見本の水分含量は約 18 % であつた。最後の見本はプレス加工前で 3.5 グラムであつた。このようにして形成し折り重ねたタンポンを円筒形ダイスで圧縮し、

タンポンの側面を、0.5 インチの空間のある針布の 2 つの細片の間でロール加工することにより、さらさらにし、あるいは磨耗した。仕上げられたタンポンの長さは約 1.8 インチで直径は約 0.5 インチであつた。対照タンポン類を上記のようにして、レイヨンのみからすなわちレイヨン繊維の 5 つの層と、レイヨンおよび吸収性繊維から形成した。

試験タンポンは試験のためガラスジャケットの内部に固定されている気球状のゴム膜の境界地帯に設けた。タンポンはその基部から、または内部の終点の約 1/4 インチが、ゴム膜の底部に位置している皮下針の上に横たわりそれを通じてゴム膜により形成された人工腔中の試験タンポンに試験液が放射された。

タンポンの末端あるいは、取りもどし用のひものある末端は人工腔開口から約 2.5 インチであり、取りもどし用のひもは開口を通して外部に出ていた。試験液体の組成は次の第 3 表の通りであつた。

第 3 表

材 料	重量%
N a C I	1.0
N a <sub>2</sub> C O <sub>3</sub>	0.4
グリセリン	1 0.0
N a C M C	0.4 6
蒸 留 水	8 8.1 4
	1 0 0.0 0

この液体は平均粘度および固体含量において月经または他の生理的液体に等しいものと考えられる。

試験では、水を 6 インチの水圧でガラスジャケットに入れた。ゴム膜はこれにより影響を受けて、試験タンポンの周囲に密着する。試験液体は次に皮下注射針から 1 分間に約 1 cc ~ 約 5 cc の速度で入れられた。供給は試験中に水溜りが生成しないように調節した。試験はタンポンの末端でゴム膜の内部に水溜りが生成したとき完了したものと考えられた。この時点で吸収された試験液の全重量が考えられ、吸収能率 (吸収された重量 / タンポンの全重量) が求められる。

ンの乾燥重量)を計算した。このようにして実施例14および7の吸湿性繊維生成物につきタンポンの有効性を示している。

第 4 表

試験タンポン		全吸收 (グラム)	吸収能率(吸収された 試験液体グラム/タン ポン重量グラム)
繊維の性質	重量		
100%レイヨン集合マット	3.47	1.5	4.3
レイヨン集合マット実施例14 の吸湿性繊維の15重量%	3.50	2.0	5.9
レイヨン集合マット実施例7 の吸湿性繊維の15重量%	3.58	2.2	6.2

第4表の記録は、吸湿性繊維を15%含むタンポンが吸湿性繊維を含まない対照試験タンポンよりも全吸收において少なくとも37%効果のあることを示している。吸湿性繊維の含量をさらに多くするならば、かかる生成物の全吸收を増加させるが、15%の含量は現在市場にある製品より実質上より多くの全吸收を示すには充分であり、しかもこれにより失敗の割合を著しく減少せしめる特長があると考えられている。タンポンの失敗とは使用中に月経液が流出することを意味する。

## 実施例 20

本発明の吸湿性繊維を外科用衣類、月経ナップキンおよび吸湿性パッドに使用した場合の効果を確認するため、とくに実施例11の吸湿性繊維から選択した本発明の吸湿性繊維0.5グラムの試料を2"×2"の大きさのパッドに形成した。パッド中の吸湿性繊維はD.S.が0.79, S.R.V.

1370, W.R.V.が3480そして溶解度

20が1重量%のNaCl水溶液に対して16.6%であつた。

吸湿性繊維の2"×2"吸湿性パッドを血液を過剰の血液がパッドから流出するまで滴下することにより完全な人間の血で完全に飽和させた。飽和されたパッド中の過剰の血液は、吸取紙の間で3分間、繊維パッドに対して1平方インチにつき1ポンドの圧力で圧出した。吸取紙はパッド中の過剰の血液を取るから、新鮮な吸取表面を提供するため取りかえた。パッド中に保持されている血液を空気乾燥吸湿性繊維の1グラムにつき計算した。この実施例11の吸湿性繊維から形成したパッドは吸湿性繊維1グラムにつき血液9.3グラムを保持していた。次の第5表はこの実施例11の吸湿性繊維の血液保持を通常吸湿性パッドに使用される他の繊維と比較したもので、その方法はこの実施例の方法で試験された。

第 5 表

繊 維	保 持 さ れ た 血 液 (グラム血液／グラム繊維)
<b>実施例 1 1</b>	
吸收性繊維(パッド中の積荷繊維)	9.3
綿リント( " )	2.9
レーヨンステープル( " )	0.7
木材バルブクリープ加工品(creped wadding)(8層)	1.4
綿ガーゼ	1.4

上記第5表中の血液保持結果から明らかかなよう  
に、実施例11の吸收性繊維は試験された通常使  
用される他の繊維の最も良きものより血液保持能力  
が3倍も良好である。他の吸收性繊維が本発明方  
法により製造され、血液、月経液、1%水性塩溶  
液および他の生理的溶液の保持および水の保持に  
関して試験されたが、同様に進歩し改良された結  
果が得られた。

#### 実施例 2 1

本発明の吸收性繊維が、水と少なくとも1つの  
炭化水素から成る実質的に混合しない水性系から  
溶解しない水を吸収し保持する効果を確認するた  
め、実施例2の吸收性繊維7グラムを内部直徑が  
2インチで高さが7インチである円筒に充てんし  
た。同伴液体としてガソリン1リットルにつき水  
50グラムを含むガソリン3.5リットルを円筒内  
に通過させた。ガソリンは円筒を通過するが、そ  
の間に水は吸収され保持された。このことは通過  
したガソリンが0.01重量%の水を含有する事実  
により証明される。同様の結果がクロロホルム、  
トルエン、ベンゼン、キシレン、ケロシン、ベン  
タン、ヘキサンおよびシクロヘキサンを含有する  
実質的に混合しない水性系からも得られた。

また上記溶媒の混合物を含有する系、例えば、  
クロロホルム1リットルとヘキサン2.5リットル  
および水175グラムの混合物も実施例21の方  
法により水除去ができることが発見された。ある

場合には、吸收性繊維をガラスおよび他の不活性  
担体繊維と組合せて、フィルターパッドの形成す  
る場合、通例の分散的方法を行い、流速を改良す  
ることができる。

本発明の吸收性繊維の明白にして広汎な異なつ  
た態様は物理的形態、化学的組成および用途に関  
して本発明の精神と範囲を離れずに行うことがで  
きるから、本発明は上記実施例の態様により制限  
を受けるものではない。

本発明の実施の態様をとりまとめて説明すれば  
次のようになる。

(1) カルボキシメチルセルロースの水溶性塩の  
湿潤交叉-結合繊維が原セルロース繊維の乾燥重  
量を基礎として、エピクロルヒドリンの約3%～  
約10%で湿潤交叉-結合されている、特許請求  
の範囲に記載の実質上水に不溶なカルボキシメチ  
ルセルロース繊維。

(2) カルボキシメチルセルロースの水溶性塩の  
湿潤交叉-結合繊維が原セルロース繊維の乾燥重  
量を基礎として約3%～約7%のエピクロルヒド  
リンで湿潤交叉-結合されている特許請求の範囲  
に記載の実質上水に不溶なカルボキシメチルセル  
ロース繊維。

(3) 生理的溶液の吸収性と保持性を目的とする  
繊維状構造物に使用するに適する実質上水に不溶  
なカルボキシメチルセルロース繊維において、そ  
の繊維が約0.6～約1.2の置換度を有するカルボ

27

キシメチルセルロースの水溶性塩の湿潤交叉-結合繊維である実質上水に不溶なカルボキシメチルセルロース。

(4) カルボキシメチルセルロースの水溶性塩がナトリウムカルボキシメチルセルロースである上記第(3)項記載の実質上水に不溶なカルボキシメチルセルロース繊維。

(5) 上記第(3)項に記載の実質上水に不溶なカルボキシメチルセルロース繊維を効果的な量で含有するタンポン。

(6) 特許請求の範囲に記載の実質上水に不溶なカルボキシメチルセルロース繊維を効果的な量で含む吸收性繊維状構造物。

(7) 吸收性繊維構造物が外科用衣類である上記第(6)項記載の吸收性繊維状構造。

(8) 吸收性繊維状構造物が外科用スポンジである上記第(6)項記載の吸收性繊維状構造物。

(9) 吸收性繊維状構造物が月経ナプキンである

28

上記第(6)項に記載の吸收性繊維状構造物。

(10) 吸收性繊維状構造物がおしめである上記第(6)項に記載の吸收性繊維状構造物。

(11) 吸收性繊維状構造物がタンポンである上記第(6)項記載の吸收性繊維構造物。

(12) 吸收性繊維構造物が、水および少なくとも1つの炭化水素からなる実質的に混合しない水性系から、溶解しない水を除去するフィルターである上記第(6)項に記載の吸收性繊維状構造物。

#### 10 特許請求の範囲

1 水溶液を吸収、保持するための繊維状構造物に使用するに適した水-不溶性カルボキシメチルセルロース繊維の製造法において、セルロース繊維をクロル酢酸と反応させて約0.4～約1.6の置換度を得、そしてその前、同時にあるいはその後に前記繊維を交叉結合剤、好ましくはエピクロロヒドリンと反応させてほとんど水-不溶性にすることを特徴とする方法。

15 換度を得、そしてその前、同時にあるいはその後に前記繊維を交叉結合剤、好ましくはエピクロロヒドリンと反応させてほとんど水-不溶性にすることを特徴とする方法。

Fig. 1

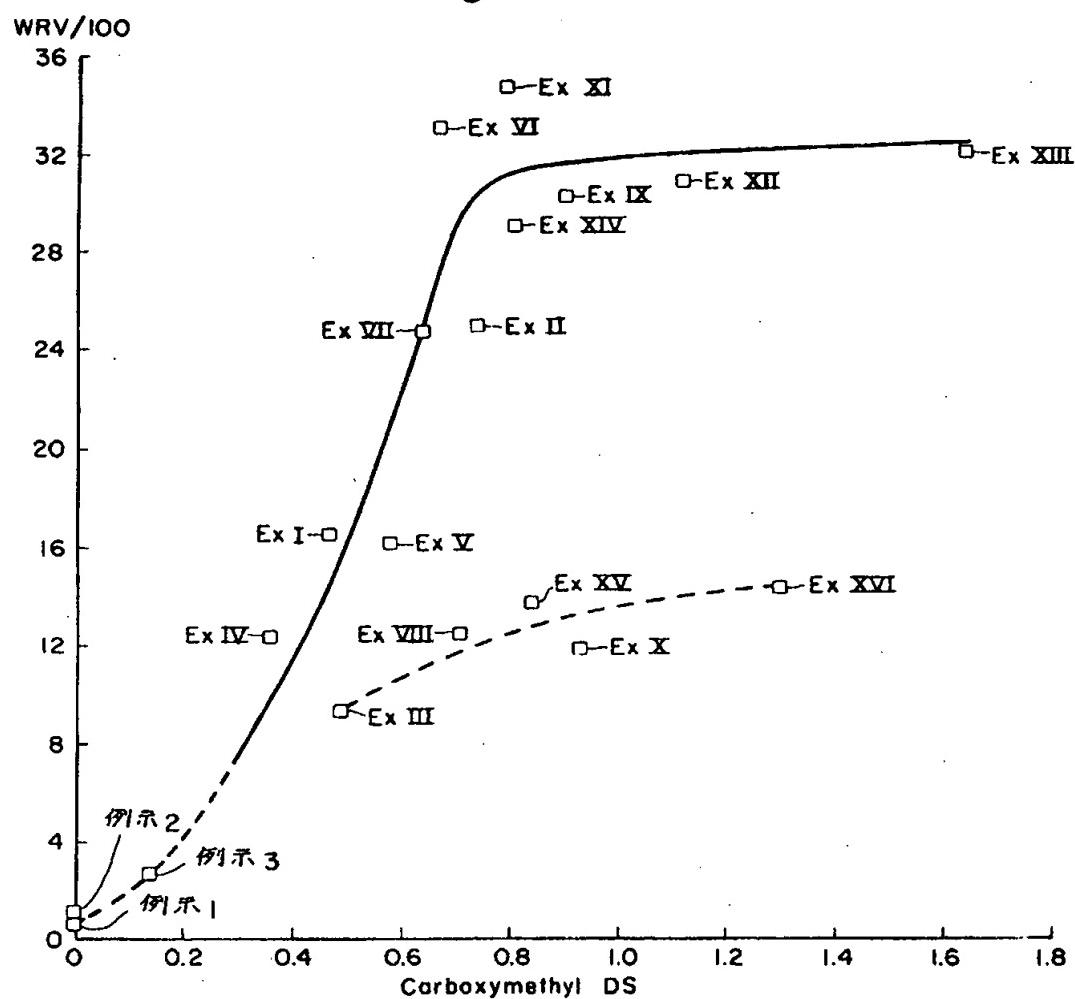


Fig. 2

